

10/633.170

09.22.03

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103761

(P 2 0 0 0 - 1 0 3 7 6 1 A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 51/25		C07C 51/25	
57/05		57/05	
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全13頁)

(21) 出願番号	特願平11-162225	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPAN NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル バニア州 フィラデルフィア、インディペン デンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	平成11年6月9日 (1999. 6. 9)	(72) 発明者	ジェームズ・エドワード・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77096, ヒュー ストン, ダムフライズ・ドライブ・5643
(31) 優先権主張番号	60/102219	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外1名)
(32) 優先日	平成10年9月29日 (1998. 9. 29)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

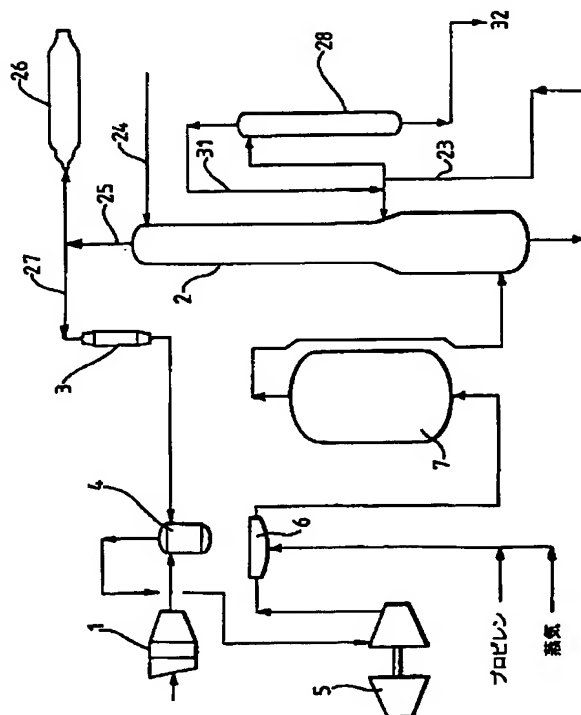
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレンからアクリル酸を製造するための改良された能力を有する単一反応器方法

## (57) 【要約】

【課題】 プロピレンからアクリル酸を製造するための改良された能力を有する単一反応器方法を提供する。

【解決手段】 (A) (i) 7体積パーセントより多いプロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および (iv) 過半量の不活性ガスを含む残部、を含む反応物組成物を反応器に供給し；反応器は、シェル内に配置された、少なくとも1つの触媒を含む、多数の接触管を含み、反応器シェルの内側は少なくとも第1および第2伝熱ゾーンに分けられ、熱媒がそれぞれのゾーンを通過し、さらに各接触管は、プロピレンからのアクリル酸の製造をすることができる2以上の反応ゾーンを含み、さらに、(B) 反応物組成物を2以上の反応ゾーンに接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを製造する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化方法を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (i) 7体積パーセントより多いプロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および(iv) 過半量の不活性ガスを含む残部、を含む反応物組成物を反応器に供給し；反応器は、シェル内に配置された、少なくとも1つの触媒を含む、多数の接触管を含み、反応器シェルの内側は少なくとも第1および第2伝熱ゾーンに分けられ、熱媒がそれぞれのゾーンを通過し、さらに各接触管は、プロピレンからのアクリル酸の製造をすることができる2以上の反応ゾーンを含み、さらに、(B) 反応物組成物を2以上の反応ゾーンに接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを製造する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化方法。

【請求項2】 反応物組成物が7.01～11体積%のプロピレンを含む請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応物組成物中に、酸素が1.6～2.0:1.0の酸素/プロピレン比を提供する量で存在する請求項1記載の方法。

【請求項4】 反応物組成物が2～12体積%の水蒸気を含む請求項1記載の方法。

【請求項5】 伝熱ゾーンが、触媒接触管が通過する、少なくとも1つの孔あきチューブシートにより形成される請求項1記載の方法。

【請求項6】 2以上の反応ゾーンが、少なくともプロピレンのアクロレインへの酸化を触媒することができる触媒を含む反応ゾーンAおよび少なくともアクロレインのアクリル酸への酸化を触媒することができる触媒を含む反応ゾーンBを含む請求項1記載の方法。

【請求項7】 2以上の反応ゾーンがオーバーラップすることができる請求項6記載の方法。

【請求項8】 反応物が最初に反応ゾーンAに、次いで、反応ゾーンBに接触するように、反応ゾーンAおよびBが反応器管の中にシーケンシャルに配置される請求項6記載の方法。

【請求項9】 2以上の反応ゾーンが少なくともプロピレンのアクロレインへの酸化を触媒できる1以上の触媒を含む反応ゾーンAおよびA'、および、少なくともアクロレインのアクリル酸への酸化を触媒できる1以上の触媒を含む反応ゾーンBおよびB'を含む請求項1記載の方法。

【請求項10】 反応ゾーンAおよびA'がプロピレンをアクロレインに転化するための異なる触媒活性を有する請求項9記載の方法。

【請求項11】 反応ゾーンBおよびB'がアクロレインをアクリル酸に転化するための異なる触媒活性を有する請求項10記載の方法。

【請求項12】 接触管が、第1と第2反応ゾーンの間に配置される0パーセントの触媒を含む反応ゾーンをさらに含む請求項6記載の方法。

【請求項13】 接触管が、ゾーンA'とBの間に配置

される0パーセントの触媒を含む反応ゾーンをさらに含む請求項9記載の方法。

【請求項14】 反応器が15,000より多い接触管を含む請求項1記載の方法。

【請求項15】 A'/AおよびB'/Bの比率が両方とも1.0:1～3.0:1である請求項9記載の方法。

【請求項16】 第1伝熱ゾーンが250～450℃の温度に維持される請求項1記載の方法。

【請求項17】 第2伝熱ゾーンが220～450℃の温度に維持される請求項1記載の方法。

【請求項18】 熱媒が反応器内で反応物の流れとコカレントに循環する請求項1記載の方法。

【請求項19】 熱媒が反応器内で反応物の流れとカウンターカレントに循環する請求項1記載の方法。

【請求項20】 熱媒が反応器内で少なくとも2つの別個の熱媒回路で循環する請求項1記載の方法。

【請求項21】 熱媒が多数の流入点でシェルを通過して反応器に入る請求項1記載の方法。

【請求項22】 熱媒が反応器内で反応物とコカレントに、および、曲がりくねった流れで反応器の中心から離れておよび中心に向かって横方向に循環する請求項18記載の方法。

【請求項23】 少なくとも1つの熱媒回路が冷却回路を含み、それにより熱媒回路の熱媒の一部分が冷却のために反応器の外側に循環され、次いで、少なくとも1つの熱媒回路に戻される請求項20記載の方法。

【請求項24】 熱媒が反応器内で少なくとも2つの別個の熱媒回路内を循環し、その少なくとも1つが、接触管の少なくとも一部分との接触をバイパスするような方法で熱媒の一部分が循環されるバイパス回路である請求項20記載の方法。

【請求項25】 吸収塔で混合生成物ガスを水性流れと接触させアクリル酸水溶液を得る工程(C)をさらに含む請求項1記載の方法。

【請求項26】 工程(C)の間に生産される吸収器排ガスの少なくとも一部が反応物と混合され反応物組成物を形成する請求項25記載の方法。

【請求項27】 提供される吸収器排ガスの一部が反応物組成物において7体積%より多いプロピレンを維持するのに適する量である請求項26記載の方法。

【請求項28】 水性流れが水および少なくとも1つの重合禁止剤を含む請求項25記載の方法。

【請求項29】 少なくとも1つの重合禁止剤が水可溶性またはアルコール可溶性重合禁止剤から選択される請求項28記載の方法。

【請求項30】 少なくとも1つの重合禁止剤が酸素とともに使用される請求項28記載の方法。

【請求項31】 水性流れが3.0重量%未満の酢酸を含む請求項25記載の方法。

【請求項32】 水性流れの少なくとも一部分が再循環される排水流れである請求項31記載の方法。

【請求項33】 吸収器から出るアクリル酸水溶液からライトエンドをストリップする工程(D)をさらに含む請求項25記載の方法。

【請求項34】 (A) (i) プロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および(iv) 過半量の少なくとも1つの不活性ガスおよび半分に満たない量の少なくとも1つの燃料としての使用に適する不活性ガスを含む残部、を含む反応物組成物を反応器に供給し；反応器は、シェル内に配置された少なくとも1つの触媒を含む、多数の接触管を含み、反応器シェルの内側は第1および第2伝熱ゾーンに分けられ、熱媒がそれぞれのゾーンを通過し、さらに各接触管は、プロピレンからのアクリル酸の製造をすることができ、2以上の反応ゾーンを含み、さらに、(B) 反応物組成物を2以上の反応ゾーンに接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを製造する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化方法。

【請求項35】 (A) (i) 7体積パーセントより多いプロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および(iv) 過半量の少なくとも1つの不活性ガスを含む残部、を含む反応物組成物を反応器に供給し；反応器は、シェル内に配置された、少なくとも1つの触媒を含む、多数の接触管を含み、反応器シェルの内側は第1および第2伝熱ゾーンに分けられ、熱媒がそれぞれのゾーンを、反応物組成物とコカレントに通過し、該各接触管は、アクロレインへのプロピレンの酸化を触媒することができる1以上の触媒を含む反応ゾーンAおよびA'、アクリル酸へのアクロレインの酸化を触媒することができ、1以上の触媒を含む反応ゾーンBおよびB'、さらに、伝熱特性を有し、0パーセントの触媒を含む高表面積材料を含み、反応ゾーンA'とBの間に配置される、



に従って、アクロレインを製造する。次に、第2工程では、酸素、希釈剤不活性ガス類、水蒸気、および適当な



に従って、アクリル酸を製造する。

【0003】プロピレンのアクリル酸への2工程気相触媒酸化は、概して、別々の反応器が各工程で利用される直列の反応器を使用するか（例えば、米国特許第4873368号の記述を参照）、または、1つの反応器を利用して両方の工程を行う（例えば、米国特許第4526783号の記述を参照）。

【0004】そのような気相触媒酸化反応を使用して製造されたアクリル酸は、反応器を出る混合生成物ガス中に存在する。概して、混合生成物ガスは冷却され、さらに吸収塔内で水性流れと接触され、それにより、アクリル酸が単離され精製されることができ、アクリル酸水溶液を提供する。吸収器廃棄ガスまたは吸収器排ガスとし

反応ゾーンCを少なくとも含み、該反応ゾーンAおよびA'はプロピレンをアクロレインに転化するための異なる触媒活性を、さらに反応ゾーンBおよびB'はアクロレインをアクリル酸に転化するための異なる触媒活性を有し、さらに、(B) 反応物組成物を2以上の反応ゾーンに接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを製造する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化方法。

【請求項36】 反応器内に

(i) 7.01~11体積パーセントのプロピレン、(ii) 1.6~2.2:1.0の酸素/プロピレン比を提供するのに適する量の酸素、(iii) 2~12体積パーセントの水蒸気、および(iv) 過半量の少なくとも1つの不活性ガスおよび半分に満たない量の少なくとも1つの不活性ガス燃料を含む残部、を含む、単一反応器でのプロピレンのアクリル酸への気相酸化のための反応物供給物組成物。

【請求項37】 少なくとも1つの不活性ガスが窒素である請求項36記載の反応物供給物組成物。

【請求項38】 少なくとも1つの不活性ガス燃料がプロパンである請求項36記載の反応物供給物組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、単一反応器を用いてプロピレンからアクリル酸を製造する改良された方法に関する。特に、本発明は、高い濃度のプロピレン反応物を利用することによって向上された能力および処理量を提供する、プロピレンからアクリル酸を製造するための単一反応器による方法に関する。

【0002】プロピレンからのアクリル酸の製造は、一般的に、気相2工程触媒酸化反応で行われる。第1工程では、酸素、希釈剤不活性ガス類、水蒸気、および適当な触媒の存在下でプロピレンは酸化され、式(I)

【化1】

触媒の存在下でアクロレインは酸化され、式(II)

【化2】

て知られる、生成物ガスの残部は、焼却されるかまたは廃棄処理が行われる。反応物供給物ガス組成に応じて、吸収器排ガスは不活性ガス類、O<sub>2</sub>、水蒸気、CO、CO<sub>2</sub>、未反応プロピレン、未反応アクロレインおよび/またはアクリル酸を含むことができる。

【0005】吸収器排ガスの少なくとも一部分を反応器に再循環し、反応物組成物に不活性希釈剤ガスおよび水蒸気を提供することは公知である。高いプロピレン濃度では、反応は非常に速く進む場合があり、制御することが困難になるので、反応物組成物中のプロピレンは希釈されなければならない。吸収器排ガスの再循環は、必要な希釈剤ガスおよび水蒸気を反応器供給物に提供し、適切なプロピレン濃度を保証する。さらに、吸収器排ガス

を再循環することは、プロセスに供給される蒸気量を減少させることによって、プロセスにより生じる廃水を減少させる。さらに、排ガスに含まれる少量の未反応プロピレンおよびアクロレインは、反応のための別の機会をあたえられ、これにより、プロピレンおよびアクロレイン転化を最適化することにより全アクリル酸収率を改良する。

【0006】吸収器排ガス再循環が使用されないとき、水蒸気および窒素が主たる希釈剤として使用される。水蒸気は消費されないが、酸化反応における選択性、転化率および／または触媒活性を変えることができ、さら

に、反応器から生じる混合生成物ガスの一部である。混合生成物ガスが吸収カラムに導入されるとき、吸収カラムの底部で水蒸気は実質的に凝縮し、吸収器を通して流れるガス中での割合は小さくなる。

【0007】しかしながら、吸収器排ガス再循環に関して問題が生じる。吸収器排ガス再循環が使用されない状況と比較して、吸収器を通して流れる不活性ガスの体積が増加するので、吸収器の頂部で負荷が生じる。吸収器排ガス再循環が利用されるとき、排ガスは主として窒素ガスのような不活性ガスである。そのような不活性ガスを

含んでいる混合生成物ガスが吸収器に導入されるとき、それらは一般的に吸収器底部で凝縮されず、むしろ吸収器を通して流れる生成物ガスの部分に残る。従って、吸収器に導入される混合物生成物ガス中での、増加した不活性ガス含有量は吸収器を通して流れるガスの速度の増加を引き起こす。これにより、吸収器の頂部での負荷が生じる。ガス速度がより速くなるにつれて、吸収器排ガスに残り、さらに廃棄により失われるかまたは反応器に再循環で戻される生成物アクリル酸の量が増加する。アクリル酸が再循環され反応器に戻されるとき、それは触媒活性の低下を引き起こす恐れがある。従って、廃棄により失われるかまたは再循環され反応器に戻されるかに拘わらず、最終的にアクリル酸収率が低下する。

【0008】ガス供給物中のプロピレンを扱いやすい濃度に希釈する必要性から、さらなる問題が生ずる。希釈は、吸収器排ガス再循環または水蒸気および他の不活性材料の添加またはその両方によって行われることができる。プロピレンのアクリル酸への2工程酸化は高度に発熱性であるので、プロピレン濃度が高くなるにつれて、暴走的な燃焼の危険が高くなる。また、反応混合物は可燃性になり、さらに発火された場合には爆発の恐れがある。従って、公知の方法では、プロピレンのアクリル酸への酸化は、概して、全反応供給物組成物の4～7体積パーセントの反応物ガス供給物組成物中のプロピレン濃度を利用して（例えば、米国特許第4873368号、カラム2、42～46行目を参照）行われる。従って、酸化の制御を確実にするために、プロピレンは水蒸気および／または窒素のような不活性ガスで希釈され、さらに供給物組成物を形成するため、酸素と組み合わせられ

る。その結果、系の能力を制限するコンプレッサーに追加の負荷が生じる。従って、能力の増加は、より大きな負荷を取り扱うためのより大きなコンプレッサーを要求する。

【0009】吸収器およびコンプレッサーへの追加の負荷の結果、今までは、系の能力の制限は、より大きな器の設置による以外に、改善されることができなかった。

【0010】直列の反応器が利用されるときに、さらなる問題がある。直列の反応器においては、2つの反応器の間に高容量インターステージ(interstage)が存在し、それを通して第1反応器で製造されたアクロレインが第2反応器に移る。これは、単一反応器と比較して、インターステージでのアクロレイン生成物のより長い滞留時間をもたらし、その結果、アクロレインの均一反応および／またはフォウランツ(foulan ts)の形成を導くことができる。フォウランツは、例えば、腐食および析出工程によって形成されることができる。そのような均一反応は、概して、触媒によるものではなく、むしろアクロレインのフリーラジカル反応であり、二酸化炭素および一酸化炭素のような炭素酸化物、およびアセトアルデヒドのような他の生成物を製造する。従って、直列の反応器方法でのより長いインターステージ滞留時間のために、冷却、反応クエンチング(quenching)およびアクロレイン希釈のような工程を、そのようなアクロレインの均一反応を減少させるために行われなければならない。さらに、インターステージの装置およびパイプはガス漏れしやすい。

【0011】米国特許第4365087号および第4873368号は、プロピレン濃度レベルを上げることによって、方法の生産性／能力を増加させる問題を取り扱う。しかし、これらの参考文献における方法は直列の反応器方法を使用し、これにより、供給温度が制限され(260℃未満)、酸素／プロピレン比が低く保持され(1.1～2.0:1、好ましくは1.8未満)、追加の酸素および不活性ガスが第2工程反応器に供給され、さらに反応は第2工程に導入される少し前にクエンチされるか(米国特許第4365087号)、または、酸素／プロピレン比がより低くされ(1.17～1.66:1)、追加の酸素および不活性ガスが第2工程反応器に供給され、さらに反応は第2工程に導入される少し前にクエンチされる。したがって、技術の根本は、より高いプロピレン濃度で反応を制御するための以下の2つのメカニズムに基づいている：(1)第1工程反応器および／または第2工程反応器に入る前に、温度を厳密に制御すること、さらに、(2)プロピレンのアクロレインへの酸化のための第1反応器で初期的に利用可能な酸素の量を制限すること、さらに、次に、第2反応器供給物がアクロレインのアクリル酸への好適な酸化をするのに化学量論的に十分な量の酸素を有するように、より多くの酸素および希釈剤を第2工程反応器の前のインターステ

ージで添加すること。

【0012】しかし、単一反応器の各反応器チューブ内で、式(I)および(II)の両方の反応がおこるため、インターステージで追加の酸素および不活性ガスを添加し、さらに反応をクエンチすることはできそうにもないので、この技術は単一反応器系に利用することができない。

【0013】米国特許第4256783号および第4203906号は、アクロレインおよび/またはアクリル酸の製造を含む、様々な触媒気相酸化反応で役立つ単一反応器系を記載する。しかし、アクリル酸に関する例(米国特許第4256783号のカラム9および10、実施例5参照)においては、より高いプロピレン濃度を有する反応物供給物を利用しない。

【0014】本発明者は、本明細書に開示される単一反応器系により、従来考えられたよりもより高濃度のプロピレンを含む反応器に供給物を提供できることを見出した。そのような高濃度の供給物は、より低い酸素：プロピレン供給物比、工程の間の反応のクエンチング、および適当な化学量論を保証するための酸素および不活性ガスの第2工程への必然的な添加を行うことなしに達成される。従って、稀釈のために必要とされる吸収器排ガスが少なくなり、そのため吸収器およびコンプレッサーにかかる負荷が軽くされ、その結果、追加の支出なしに能力が向上する。

【0015】さらに、アクロレインの均一反応、他のインターステージ反応、およびインターステージのガス漏れが実質的に除かれるような方法が提供される。

【0016】従って、プロピレンからのアクリル酸の新規な製造方法がここで開示され、次の利点を提供される。

(1) 追加の資本の支出なしに、向上した処理量/能力が提供される。

(2) 吸収器内のオーバーヘッドで、より少量の水が凝縮され、さらにより少量のアクリル酸しか失われないので、吸収器内により高いアクリル酸濃度を有するアクリル酸水溶液流れを提供でき、そのため、ダウンストリムデボトルネッキング(downstream debottlenecking)が実現される。

(3) アクリル酸水溶液中により少ない水しか凝縮されないため、方法によって生じる廃棄物が減少する。

(4) 減少されたコンプレッサー負荷のため、より少ない系のエネルギーが要求される。

(5) 増加したポリプロピレン分圧を相殺する増加された供給物組成物のため、反応器の圧力低下がより小さく、それにより、より高いプロピレン圧力に起因する、より低いアクリル酸選択性を防止する。

(6) インターステージの問題が実質的に除かれる。

【0017】本発明の1つの態様は、(A) (i) 7体積パーセントより多いプロピレン、(ii) 酸素、(i

i) 水蒸気、および(iv) 過半量の少なくとも1つの不活性ガスを含む残部、を含む反応物組成物を反応器に供給し；反応器は、シェル内に配置された、少なくとも1つの触媒を含む、多数の接触管を含み、反応器シェルの内側は少なくとも第1および第2伝熱ゾーンに分けられ、熱媒がそれぞれのゾーンを通過し、さらに各接触管は、プロピレンからのアクリル酸の製造をすることができる2以上の反応ゾーンを含み、さらに、(B) 反応物組成物を2以上の反応ゾーンに接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを製造する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化方法を提供する。

【0018】本発明の第2の態様では、(A) (i) プロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および(iv) 過半量の少なくとも1つの不活性ガスおよび半分に満たない量の少なくとも1つの燃料としての使用に適する不活性ガスである残部、を含む反応物組成物を反応器に供給し；反応器は、シェル内に配置された、少なくとも1つの触媒を含む、多数の接触管を含み、反応器シェルの内側は第1および第2伝熱ゾーンに分けられ、熱媒がそれぞれのゾーンを通過し、さらに各接触管は、プロピレンからのアクリル酸の製造をすることができる、2以上の反応ゾーンを含み、さらに、(B) 反応物組成物を2以上の反応ゾーンに接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを製造する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化方法を提供する。

【0019】本発明の第3の態様では、(A) (i) 7体積パーセントより多いプロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および(iv) 過半量の少なくとも1つの不活性ガスを含む残部、を含む反応物組成物を反応器に供給し；反応器は、シェル内に配置された、少なくとも1つの触媒を含む、多数の接触管を含み、反応器シェルの内側は第1および第2伝熱ゾーンに分けられ、熱媒がそれぞれのゾーンを、反応物組成物とコカレントに通過し、各接触管は、アクロレインへのプロピレンの酸化を触媒することができる1以上の触媒を含む反応ゾーンAおよびA'、アクリル酸へのアクロレインの酸化を触媒することができる1以上の触媒を含む反応ゾーンBおよびB'、さらに、伝熱特性を有しそして触媒活性を有しない高表面積材料を含み、反応ゾーンA'とBの間に配置される、反応ゾーンCを含み、該反応ゾーンAおよびA'はプロピレンをアクロレインに転化するための異なる触媒活性を、さらに反応ゾーンBおよびB'はアクロレインをアクリル酸に転化するための異なる触媒活性を有し、さらに、(B) 反応物組成物を2以上の反応ゾーンに接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを製造する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化方法を提供する。

【0020】本発明の第4の態様では、反応器内に(i) 7.01~11体積パーセントのプロピレン、(ii) 1.6~2.2:1.0の酸素：プロピレン比

10

20

30

40

50

を提供するのに適する量の酸素、(iii) 2~12 体積パーセントの水蒸気、および(iv) 過半量の少なくとも1つの不活性ガスおよび半分に満たない量の少なくとも1つの不活性ガス燃料を含む残部、を含む、単一反応器でのプロピレンのアクリル酸への気相酸化のための反応物供給物組成物を提供する。

【0021】本明細書を通じて、他に示されない限りは、パーセントは体積モルパーセントであり、さらに全ての温度は摂氏である。また、本明細書の意図のために、ここで列举される範囲および比率範囲は結合することができる。例えば、特定のパラメータとして、1-20 および 5-15 の範囲が列举されていれば、1-15 または 5-20 の範囲も企図される。また、「多量」の用語は、全組成物の50体積パーセントより多いことを意味する。「少量」の用語は、全組成物の50体積パーセントより少ないことを意味する。

【0022】ここで使用される「コカレント」の用語は、分離された、別個の流動材料の流れが、曲がりくねり、横方向、放射状の流れのような変化に拘らず、実質的に概ね同じ方向に進んでいることを意味する。ここで使用される「カウンターカレント」の用語は、分離された、別個の流動材料の流れが、曲がりくねり、横方向、放射状の流れのような変化に拘らず、実質的に概ね反対の方向に進んでいることを意味する。

【0023】ここで使用される「不活性」の用語は、特定の材料が、ここで開示されるアクリル酸反応系に関与せず、影響されず、および/または他の態様で不活性であることを意味する。よって、プロパンのような材料は他の系においては容易に反応されまたは燃焼されるが、本発明の反応系では不活性である。ここで使用される「触媒」の用語は、純粋な触媒、またはそのような純粋な触媒を担体材料に被覆させ、染み込ませること等によって担体に担持された純粋な触媒と定義される。従って、触媒100%の用語は、純粋な触媒材料であるだけでなく、担体材料上の触媒および/または購入したときの不純物を含む材料の100%と定義される。すなわち、100%の触媒は、純粋な化学薬品でも、または担体材料とともにであっても購入された触媒の100%と定義する。

【0024】プロピレンの転化率%=(#転化されたプロピレンのモル数/#使用されたプロピレンのモル数)×100。

アクリル酸の選択率%=(#製造されたアクリル酸のモル数/#反応されたプロピレンのモル数)×100。

アクリル酸の収率=(#製造されたアクリル酸のモル数/#使用されたプロピレンのモル数)×100。

アクロレインの収率=(#製造されたアクロレインのモル数/#使用されたプロピレンのモル数)×100。

【0025】上述したように、プロピレンからのアクリル酸の製造方法は、反応器に反応物組成物を供給するこ

とを含む。反応物組成物はプロピレン、酸素、水蒸気および不活性ガスを含む。

【0026】使用されるプロピレンは任意の供給源からのものであることができ、さらに、アクリル酸を気相酸化反応で製造するのに適する任意のグレードであることができる。適するグレードはポリマーグレード(一般に、プロピレン99%以上)、化学薬品グレード(一般にプロピレン94%以上)、および精製グレード(一般に、プロピレン60%以上)を含むが、これらに限定されない。好ましい態様においては、プロピレンは化学薬品グレードプロピレンである。化学薬品グレードプロピレンの使用は、不純物として存在するプロパンのような可燃性材料を提供する追加の利点を有する。プロパンは、より多くの不活性なガスを系に提供するが、より重要なことには、再循環されない吸収器排ガスの部分の熱/触媒酸化または焼却のための燃料を提供する。従って、プロパン不純物は、吸収器排ガスの熱/触媒酸化剤または焼却剤に加わり、そして排ガスを燃焼するために要求される追加の燃料を減少させる。概して、化学薬品グレードプロピレンは6%までの可燃性不純物を含んでおり、さらに精製グレードプロピレンは40%までの可燃性不純物を含んでいる。

【0027】プロピレンは、概して、反応物組成物中に、反応物組成物の7体積パーセントより多く存在する。1つの態様では、プロピレンは反応物組成物の7.01~11、好ましくは7.01~9体積パーセントの範囲で存在する。

【0028】反応物組成物中の酸素は、上述の式(I)および(II)の酸化反応を維持するのに十分な量の酸素を含む任意の材料によって提供されることができる。好適な例としては、空気、酸素富化空気、純酸素、および、純酸素と少なくとも1つの不活性ガスの混合物、またはこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。好ましい酸素源は空気である。典型的には、酸素は、反応の化学量論的必要に合う好適な量で、反応物組成物に存在する。概して、反応物組成物中に、1.6~2.2:1.0、好ましくは1.6~2.0:1.0の酸素/プロピレン比を提供する酸素量が提供される。

【0029】反応物組成物中の水蒸気は、概して、反応物組成物の2~12、好ましくは5~11体積パーセントで存在する。水蒸気は、吸収器排ガス再循環によって提供され、または別な方法で発生させることができ、そして反応物組成物に提供されることができ、または吸収器排ガス再循環および発生両方により提供されることができる。

【0030】反応物組成物に使用される不活性ガスは、上述の式(I)および(II)の酸化反応に対して不活性である任意のガス性材料またはガス性材料の混合物であることができる。典型的な例としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、プロパンおよび一酸化炭



素、またはこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。好ましい不活性ガスは窒素または窒素と少なくとも1つの他の不活性ガスの混合物である。不活性ガスは、概して、プロピレン、酸素または水蒸気ではない、反応物組成物の残部の多量を構成する。概して、不活性ガスは、反応物組成物の残部の50～99.9、好ましくは60～99.9体積パーセントである。

【0031】上述したように、反応物組成物は、廃棄吸収器排ガスの熱酸化／焼却のための燃料として適する、少なくとも1つの不活性ガスを任意に含むことができる。そのような不活性ガス燃料は、プロピレン供給物における不純物の部分として、吸収器排ガスの部分として、または純粋化学薬品として提供されることができる。適する例としては、プロパン、エタン、メタン、ブタン、ペンタンまたは上述の1以上の混合物を含むが、これらに限定されない。好ましい不活性ガス燃料はプロパンである。概して、そのような不活性ガス燃料は、プロピレン、酸素および水蒸気を含まない、反応物組成物の残部に少量存在する。概して、不活性ガス燃料は、反応物組成物の残部の0.001～49.9、好ましくは0.1～20体積パーセントである。

【0032】好ましい態様においては、反応物組成物の、水蒸気および不活性ガスおよび任意に少なくとも一部の不活性ガス燃料は吸収器排ガスの再循環により反応器に提供される。概して、適当な量の水蒸気および不活性ガスを提供するのに適する、吸収器排ガスの量が再循環される。しかし、吸収器排ガスは系の水蒸気および／または不活性ガスの必要量のすべてを提供することができず、そして追加の量が他の源から追加されることができる。吸収器排ガスからの水蒸気および不活性ガスは、図1に示すように、酸素およびプロピレンと混合される。空気は入口のエアヒーター1で加熱され、そして、吸収器排ガスリヒーター(reheater)3で再加熱された、吸収器2の頂部からの再循環ガスと、コンプレッサー5の吸引管4内で混合される。(ガスは、コンプレッサーに損害を与えるフォギング(fogging)および／または凝縮を防ぐために、混合してコンプレッサーへ供給する前に加熱される。)この混合物は、コンプレッサー5により供給ガスミキサー6にポンプ移送され、そこで空気および吸収器排ガス混合物はプロピレンおよび任意の要求される追加の蒸気と混合される。次に、反応物組成物は反応器7の反応器入口29から接触管9に供給される。生成物ガスは出口30から出てくる。

【0033】反応器7はシェルおよび多数接触管熱交換反応器(multiple contact tube heat exchange reactor)である。図2に示したように、反応器7は、シェル8内に配置され、さらに、孔あきチューブシート10を通過する多数の触媒接触管9を含み、チューブシートは反応器シ

ェルの内側を第1伝熱ゾーン11および第2伝熱ゾーン12に分け、それぞれのゾーンを熱媒が通過する。接触管9は、反応器7の頂部から底部へ、縦に、孔あきチューブシート10を通過して走る。反応器7は、反応器を2以上の伝熱ゾーンに分ける、1以上の孔あきチューブシートを含むことができる。

【0034】多数の接触管9のそれぞれは、独立してまたは組み合わせ、プロピレンからのアクリル酸の製造をすることができる、2以上の反応ゾーンを含む。少なくとも1つの反応ゾーンはプロピレンからのアクリル酸の製造をすることができる触媒混合物を含む。1つの態様においては、各接触管9は、少なくともプロピレンのアクロレインへの酸化を触媒することができる触媒を含む反応ゾーンA、および少なくともアクロレインのアクリル酸への酸化を触媒することができる触媒を含む反応ゾーンBを含む。反応物が最初に反応ゾーンAに、次いで、反応ゾーンBに接触するように、反応ゾーンAおよびBは、接触管9の中にオーバーラップするか、絡み合わされるか、またはシーケンシャルに配列されることができる。

【0035】他の態様においては、多数の接触管9のそれぞれは、少なくともプロピレンのアクロレインへの酸化を触媒できる1以上の触媒を含む反応ゾーンAおよびA'、さらに、少なくともアクロレインのアクリル酸への酸化を触媒できる1以上の触媒を含む反応ゾーンBおよびB'を含む。1つの態様においては、反応ゾーンAおよびA'はプロピレンをアクロレインに転化するための異なる触媒活性を有し、および／または反応ゾーンBおよびB'はアクロレインをアクリル酸に転化するための異なる活性を有する。

【0036】他の態様においては、各接触管9が反応ゾーンA、A'およびB; A、A'およびB'; A、BおよびB'; または、A'BおよびB'を有することができるように、上述の2つの態様は組み合わせられることができる。

【0037】さらなる態様においては、各接触管9に、0重量パーセントの触媒を含む反応ゾーンCが、Aタイプ反応ゾーン(例えば、AまたはA'等)とBタイプ反応ゾーン(例えば、BまたはB'等)の間に配置される。概して、ゾーンCは接触管の全長の10パーセント未満である。例えば、1つの態様では、ゾーンCは350～850、好ましくは380～650ミリメートルの長さである。好ましい態様では、反応ゾーンCは、反応系において不活性であり、そして安定である、熱伝導を向上させる形状の高表面積材料で充填される。好適な例としては、アルミナ、アラシダム、ムライト、カーボラシダム、ステンレス鋼のような鉄、銅、アルミニウムおよびセラミックスを含む。さらに、上述したように、材料は外表面積が大きい形状であるべきであり、小球、シリシダ、リング、小片、フィラメント、メッシュおよび

リボンを含むが、これらに限定されない。

【0038】反応ゾーンCの短い長さのために、反応ガスは接触管のこのゾーンで短い滞留時間を有する。この短い滞留時間の結果、上述の直列の反応器系に固有の問題は本発明の方法で起こらない。これはゾーンCでおこるガス壁分子衝突 (gas wall molecular collisions) が、高表面積充填材料により大きくなるからである。そのような分子衝突は、系の反応速度エネルギーを浪費し、フリーラジカル形成を減少させることにより、アクロレインのフリーラジカル均一反応を減少させることとなる。

【0039】本発明の触媒接触管9の好ましい態様は図3に示される。反応ガスは反応器の底部で反応ゾーンAに流入する。接触管9の底部の第1の層13は、主としてセラミックボールまたはシリンダーである希釈剤材料である。適するセラミック材料および他のタイプの材料は、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ケイ化ホウ素、ホウ化窒化ケイ素 (silicon boron nitride)、酸化アルミニウム (アルミナ)、アルミノシリケート (ムライト)、アランダム、アルミノポリシリケート、カーボランダム、炭素繊維、耐火繊維、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化マグネシウム-アルミノシリケート (コルダイト)、およびクレイベースの材料の1以上を含むが、これらに限定されない。好適な希釈剤材料は、例えば、Norton Chemical Process Products Corp., Akron, Ohioから、Denstoneの登録商標名で販売される触媒担体の系列として入手することができる。反応物組成物は、希釈剤材料を通過するとき、反応ゾーンAの14に入る前に、熱媒の温度付近に予備加熱される。反応ゾーンAの14はプロピレンのアクロレインへの酸化を触媒することができる触媒および希釈剤材料の混合物である。触媒および希釈剤材料の混合物は純粋な触媒よりも活性が低く、よって、当初のプロピレンの高濃度において、反応をより低温度にし、より容易に制御できるようにする。触媒の希釈量の決定は当業者の技術の範囲内であり、さらに、一般的には、例えば、利用される個々の触媒、触媒の寿命、方法の操作条件に応じる。ガスは管の上方へ流れるにつれ、反応速度の上昇とともに温度が上昇し、次いで、プロピレン濃度が減少するとともに冷却してゆく。

【0040】反応ガスは、反応ゾーンAの14から、ゾーンAの14より高い触媒活性を有する反応ゾーンA'の15に流れる。その結果、反応速度は再び増加し、次いで、プロピレン濃度の低下とともに反応速度が減少する。いくらかのアクリル酸と一緒に反応ゾーンAの14およびA'の15の場所で生じる、アクロレインに実質的にすべてのプロピレンを転化するには、より高い活性の触媒に、より暴露されることが必要とされるので、ゾ

ーンA'の15はゾーンAの14より長く、概して、少なくとも50%長い。好ましくは、A'/Aの長さの比率は、1.0:1~3.0:1、より好ましくは1.5:1~2.5:1である。

【0041】反応ゾーンAの14およびA'の15を通り抜けた後、反応ガスは、触媒を含まず、ステンレススチールラッシヒ (Rasching) リングまたは、良好な伝熱特性を有しさらにゾーンCの表面積を増加させる、他の好適な伝熱材料を充填された反応ゾーンCの16に入る。反応ゾーンCの16は第1伝熱ゾーン11に始まり、さらに孔あきチューブシート10をすぎ、第2伝熱ゾーン12に伸びる。反応ゾーンCの16は反応ガスを冷却するための短い時間を提供し、酸化反応を制御するのを助ける。

【0042】反応ガスは、反応ゾーンCの16を通過した後、反応ゾーンBの17に入る。反応ゾーンBの17はアクロレインのアクリル酸への酸化を触媒することができる触媒および希釈剤材料の混合物である。反応ゾーンAの14について記載したように、触媒および希釈剤材料の混合物は、純粋な触媒よりも低活性であり、よって、ゾーンAの14およびA'の15の場所で生じる、当初のアクロレインの高濃度において、反応をより低温度にし、制御をより容易にする。また、上述したように、触媒の希釈量の決定は当業者の技術の範囲内であり、さらに、一般的には、例えば、利用される個々の触媒、触媒の寿命、方法の操作条件に応じる。ガスは管の上方へ流れるので、反応速度が上昇するとともに温度が上昇し、次いで、アクロレイン濃度の減少とともに冷却される。

【0043】反応ガスは、反応ゾーンBの17から、ゾーンBの17より高い触媒活性を有している反応ゾーンB'の18に流れる。その結果、反応速度は再び増加し、次いで、アクロレイン濃度の低下とともに反応速度が減少する。アクリル酸へのアクロレインの転化を最大化するために、より高い活性の触媒に、より暴露されることが必要とされるので、ゾーンB'の18はゾーンBの17より長く、概して、少なくとも50%長い。好ましくは、B'/Bの長さの比率は、1.0:1~3.0:1、より好ましくは1.5:1~2.5:1である。

【0044】次いで、アクリル酸を含んでいる混合生成物ガスは、触媒よりも大きい不活性材料の層を通して、反応器7の接触管9から流れ出る。不活性材料は触媒を接触管9の中に保持する。正常なガス流は触媒を管の外に吹き出さないであろう、しかし、異常な条件では、触媒を吹き出すことができる高いガス速度となるかもしれない。

【0045】1つの態様においては、反応器7は15, 000より多い接触管9を含む。好ましい態様においては、反応器7は25, 000より多い接触管9を含む。



利用される接触管 9 は、一般的に公に、知られそして使用されているものである。接触管 9 は公知の任意の好適な配置で配置されることができる。そのような好適な配置は、例えば、米国特許第 4256783 号、第 5151605 号およびドイツ国特許第 2201528 号に記載および開示される。

【0046】プロピレンのアクロレインへのおよびアクロレインのアクリル酸への気相触媒酸化に適する任意の触媒が本発明の方法に使用されることができる。そのような触媒は公知であり、そして、例えば、米国特許第 3775474 号、第 3893951 号、第 3954855 号、第 4075127 号、第 4365087 号、第 4873368 号、第 5144091 号、第 5177260 号、第 5198578 号、第 5264625 号、第 5739391 号、第 5739392 号、国際特許第 97/36849 号およびカナダ国特許出願第 2114681 号に記載されている。

【0047】上述したように、反応器 7 は、接触管 9 が通過する、孔あきチューブシート 10 によって、第 1 伝熱ゾーン 11 および第 2 伝熱ゾーン 12 に分けられる。第 1 伝熱ゾーン 11 は、概して、接触管 9 でのプロピレンのアクロレインへの酸化が主として起こる反応器 7 の部分に対応する。同様に、第 2 伝熱ゾーン 12 は、接触管 9 でのアクロレインのアクリル酸への酸化が主として起こる反応器 7 の部分に対応する。また、アクリル酸への酸化のいくらかが反応ゾーン A および A' で起こることができ、さらにプロピレンのアクロレインへの酸化が反応ゾーン B および B' で起こることができることが認められる。よって、適当な反応ゾーンが適当な伝熱ゾーンに配置されるように、接触管 9 は配置される。

【0048】各伝熱ゾーンは、有効触媒温度分布およびその結果としての反応温度を維持するために用いられる、熱媒をその内に循環させている。最適なアクリル酸の収率を維持しさらに触媒寿命を最大限にするために、所望の触媒温度分布を維持することが要求される。反応温度が高すぎる場合には、より多くの二酸化炭素および一酸化炭素が形成され、それによって、より低い収率となる。さらに、高すぎる反応温度の下では、触媒はより早く老化するであろう。もちろん、温度が高すぎる場合には、制御不能の暴走反応が起こることがある。制御不能の場合には、そのような反応は触媒の破壊および/または爆発性の条件を招くことができる。反応温度が非常に低い場合には、より少ないプロピレンがアクロレインへさらにアクロレインがアクリル酸へ転化されるので収率が低下するであろう。反応温度が低すぎる場合には、プロピレンおよび/またはアクロレインは下流へ流れる場合があり、これは重大な結果を招く。

【0049】熱媒は各伝熱ゾーン内を循環し、それにより、特定のゾーンで熱媒が接触する接触管の外部から熱を移送する。第 1 伝熱ゾーン 11 は、250~450、

好ましくは 280~380℃の温度に維持され、さらに第 2 伝熱ゾーン 12 は、220~450、好ましくは 240~360℃の温度に維持される。ピーク触媒温度は、熱媒温度より 20~70℃上であり、さらに熱媒温度の変化に非常に敏感である。概して、1℃の熱媒温度の上昇はピーク触媒温度を 2~3℃上昇させるであろう。触媒が古くなるにつれて活性を失うことは公知である。これを補って、所望のレベルでのアクロレインおよびアクリル酸の製造を維持するために、反応温度は上げられなければならない。

【0050】熱媒は、利用される特定の反応器系に適すると思われる任意の方法で循環することができる。1つの態様では、熱媒は、反応器を通る反応物ガスの流れとコカレントに反応器内で循環する。コカレント流れは、反応器 7 内で、頂部から底部に、底部から頂部に、またはサイドからサイドに進むことができる。他の態様においては、熱媒は反応器内で反応器を通る反応物ガスの流れとカウンターカレントに循環する。好ましい態様では、熱媒は反応器内で、反応物ガスの流れとコカレントにおよび、曲がりくねった流れで反応器の中心から離れておおよび中心に向かって横方向に循環する。さらに好ましい態様では、熱媒のバイパス流れが提供される。米国特許第 4256783 号、第 5151605 号、第 5739391 号およびドイツ国特許第 2201528 号は、熱媒のコカレント、カウンターカレント、横方向さらにバイパス流れを提供する、ベッドシェル反応器に固定された接触管における接触管およびバッフルの配置を記載および開示し、そのような参考文献は、同様の目的を果たすための熱媒流れおよび反応器配置のそれらの教示のための参考文献として本明細書の一部とされる。さらに、バッフルは、バッフルの間が等しい間隔を持つかまたはバッフルの間がさまざまな間隔を有するように配置されることができる。

【0051】熱媒は、本発明の温度条件の下で使用するのに適する任意の熱媒であることができる。概して、熱媒は融解塩であり、40~80、好ましくは 50~70 重量%の硝酸カリウム、および、60~20、好ましくは 50~30 重量%の亜硝酸ナトリウムの融解塩が好ましい。他の態様では、融解塩は、亜硝酸ナトリウムまたは硝酸カリウムの代わりとして、または追加の融解塩成分として、硝酸ナトリウムを含む。硝酸ナトリウムは、概して、全塩組成物の 20、好ましくは 10 重量%まで存在する。熱媒の他の例としては、天然および合成の両方の伝熱オイル、フェニルエーテル類およびポリフェニル類のような伝熱流体、さらにナトリウム、錫、水銀のような低融点金属およびさまざまな金属の低融点合金を含む。

【0052】1つの態様では、熱媒は反応器内で少なくとも 2つの別個の熱媒回路を循環する。好ましくは、少なくとも 1つの回路は各伝熱ゾーンにある。伝熱回路は

次のように記載される。熱媒は、反応器シェルに多数のポイントで入る。好ましい態様においては、熱媒は、反応器 7 を完全に循環する、チャンネル 20 a および 20 b に流入する。次に、熱媒は反応器シェルでの窓を通して、チャンネル 20 a および 20 b から反応器 7 に流れる。よって、熱媒は反応器の周辺部全体を回って反応器 7 に流れる。熱媒は接触管の周りを流れ、そして中心部に大きな穴があるスチールプレートである、ドーナツバッフル 21 によって反応器の中心に動かされる。熱媒は穴を通して流れ、そして反応器シェルのショートを止める、大きな丸型プレートであるディスクバッフル 22 によって反応器の周辺方向に戻される。熱媒は、反応物ガス流れとコカレント／横方向の熱媒の流れを確立する、一連のドーナツおよびディスクバッフルを通して流れる。バッフルを通して流れた後、熱媒は、入口チャンネルと同様の、出口チャンネル 21 a および 21 b を通って窓から出て、熱媒は再循環のためにポンプ移送で戻される。

【0053】他の態様においては、伝熱回路は冷却回路を含み、それによって各熱媒回路の熱媒の一部分が冷却のために反応器の外側に循環され、次いで、熱媒回路に戻される。さらに好ましい態様においては、熱媒は反応器内で少なくとも 2 つの別個の熱媒回路で循環し、その少なくとも 1 つが接触管 9 の少なくとも一部分との接触をバイパスするような方法で熱媒の少なくとも一部分が循環するバイパス回路である。他の好ましい態様においては、少なくとも 2 つの別個の熱媒回路は、2 つの別個の熱媒回路および、冷却回路およびバイパス回路の両方を含む。

【0054】本発明の方法は任意に、吸収塔 2 において混合生成物ガスを水性流れと接触させ、アクリル酸水溶液を得る工程 (C) を含む。概して、高温混合生成物ガスが反応器を出て、そして吸収器の底部に流入し、そこで再循環吸収器底部流れ 23 との接触によりクエンチされる。生成物のアクリル酸部分はここで吸収されるが、残部の大部分は、吸収器の頂部に供給される水蒸気 24 とガスが接触させられる上部で吸収される。反応器排ガス中の任意のアクリル酸残部は焼却器 26 に送られるか、または反応器に再循環 27 される。酢酸、ホルムアルデヒド、マレイン酸および他の有機物を含む反応副生成物のいくらかは、アクリル酸と一緒に吸収される。未反応プロピレン、大部分の未反応アクロレイン、プロパンのような不活性燃料ガス、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、および  $\text{N}_2$  は吸収されず、そして吸収器排ガスとして吸収器 2 を出る。また、吸収器排ガスの一部はアクリル酸および吸収されなかった他の反応副生成物である。吸収器排ガスは熱／触媒酸化器または燃焼器に送られるか、または上述したように反応器へ再循環される。

【0055】水流 24 は本質的に純粋な水流、例えば、脱イオン水、再循環される排水流またはこれらの混合物

であることができる。典型的には、排水流が利用される場合は、水流は過半量の水および半分を満たない量のアクリル酸、酢酸、蒸留溶媒または 1 以上のこれらの混合物を含む。1 つの態様においては、再循環された排水流れは 3.0 未満、好ましくは 0.001~2.5、より好ましくは 0.001~1.5 重量%の酢酸を含む。

【0056】さらなる態様においては、水流 24 は重合禁止剤を含む。重合禁止剤は水可溶またはアルコール可溶重合禁止剤を包含する。好適な例としては、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、4-エトキシフェノール、4-プロポキシフェノール、4-ブトキシフェノール、4-ヘプトキシフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-メトキシフェノール、2,5-ジクロロヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2-アセチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノベンゾエート、1,4-ジメチルカプトベンゼン、1,2-ジメチルカプトベンゼン、2,3,5-トリメチルヒドロキノン、4-アミノフェノール、2-アミノフェノール、2-N,N-ジメチルアミノフェノール、2-メルカプトフェノール、4-メルカプトフェノール、カテコール、モノブチルエーテル、4-エチルアミノフェノール、2,3-ジヒドロキシアセトフェノン、ピロガロール、1,2-ジメチルエーテル、2-メチルチオフェノール、tert-ブチルカテコール、ジ-tert-ブチルニトロオキシド、ジ-tert-アミルニトロオキシド、2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、4-ジメチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、4-エタノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、2,2,5,5-テトラメチル-ピロリジニルオキシ、3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-ピロリジニルオキシ、2,2,5,5-テトラメチル-1-オキサー-3-アザシクロペンチル-3-オキシ、2,2,5,5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸、2,2,3,3,5,5,6,6-オクタメチル-1,4-ジアザシクロヘキシル-1,4-ジオキシ；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅のような銅化合物；これらの異性体、これらの 2 以上の混合物、または上述の 1 つ以上と酸素分子との混合物を含むが、これらに限定されない。好ましくは、重合禁止剤は、ヒドロキノン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ、これらの混合物；または上述の 1 つ以上と酸素分子の混合物、最も好ましくは重合禁止剤はヒドロキノンである。

【0057】吸収器の頂部から出る吸収器排ガスの少な

くとも 1 部分は、上述のように反応器へ再循環される。残部は熱酸化器または燃焼器に送られ、そこで流れ中の有機物が汚染防止のために燃焼され／酸化される。

【0058】本発明の方法は任意に、ライトエンドストリッパー 28 において吸収器 2 から出るアクリル酸水溶液からライトエンドをストリップする工程 (D) を含む。典型的には、吸収器 2 からの水性アクリル酸流出物はライトエンドストリッパー 28 にポンプ移送される。ライトエンドストリッパー 28 においては、ライトエンドはアクロレインを含み、水性アクリル酸流れの外にストリップされる。ライトエンドストリッパーからのオーバーヘッド流れは、大部分が水およびアクロレインであり、それは、濃縮されさらに吸収器に再循環 31 される。これは吸収器のライトエンドを濃縮し、そして結果として、吸収器排ガス中のそれらを取り出す効果を有する。ライトエンドストリッパーの底部からストリップされたアクリル酸水溶液は分離ユニット 32 に導入され、そこでアクリル酸生成物の所望のグレードを提供するために、アクリル酸が単離および精製される。概して、ストリップされたアクリル酸水溶液中のアクリル酸濃度は 55 ～ 85、好ましくは 60 ～ 80 重量%である。

【0059】吸収器に導入された重合禁止剤は、概して、水性アクリル酸流れに残留し、さらにライトエンドストリッピング工程におけるアクリル酸の重合を禁止する。次の実施例は本発明の例示として提供される。

#### 【0060】比較例 1

6.9 体積%の化学薬品グレードプロピレン、1.9 の酸素／プロピレン比を維持するのに十分な量の空気および吸収器排ガス、並びに 8.9 体積%の水蒸気を含む供給物組成物が、図 2 および 3 で記載されるような反応器の接触管に供給された。反応物は、Nippon Shokubai K. K. Osaka Japan から入手できる、ACF-4 触媒 (ゾーン A および A') および ACS-6 触媒 (ゾーン B および B') を充填された接触管に導入された (図 3 参照)。ゾーン A は触媒 66% およびゾーン B は触媒 87% となるように、ゾーン A および B は、Norton Chemical Products Corp. Akron, Ohio から入手できる、不活性 Denstone 57 (登録商標) 触媒ベッド担体で希釈され、ゾーン A/A' および B/B' の長さの比率は両方とも 1/2 であった。ゾーン A' および B' は 100% の ACF-4 および ACS-6 触媒をそれぞれ含んでいた。アクリル酸合成反応は、12966 時間のトライアルタイムの間、ゾーン A においては塩温度 310 ～ 320℃ で維持され、さらにゾーン B においては 300 ～ 310℃ で維持された塩温度で行われた。アクリル酸を含む生成物ガスは吸収塔に導入され、アクリル酸生成物水溶液を得た。アクリル酸水溶液はライトエンドストリッパーにてライトエンドのストリップがなされ、平均濃度 65.2 重量%を有する水性アクリ

ル酸流れを得た。

#### 【0061】実施例 1

この実施例は、供給物組成物が 7.6 体積%の化学薬品グレードのプロピレン、1.8 の酸素／プロピレン比を維持するのに十分な量の空気および吸収器排ガス、並びに 8.5 体積%の水蒸気を含むこと、および、ゾーン B でゾーン B 塩温度が 280 ～ 290℃ に維持されたことを除き、比較例 1 の方法に従って行われた。比較例におけるゾーン B 触媒はこの実施例にて使用されたのとは異なる材齢であり、そのため同じ触媒活性を維持するのに温度調整を必要とするので、ゾーン B 塩温度は異なっていた。トライアルタイムは 12545 時間であった。69.5 重量%の平均濃度を有する水性アクリル酸流れが得られた。

#### 【0062】実施例 2

この実施例は、供給物組成物が 8.1 体積%の化学薬品グレードのプロピレン、1.8 の酸素／プロピレン比を維持するのに十分な量の空気および吸収器排ガス、並びに 7.6 体積%の水蒸気を含むこと、および、ゾーン B でゾーン B 塩温度が 280 ～ 290℃ に維持されたことを除き、比較例 1 の方法に従って行われた。比較例におけるゾーン B 触媒はこの実施例にて使用されたのとは異なる材齢であり、それにより同じ触媒活性を維持するのに温度調整を必要とするので、ゾーン B 塩温度は異なっていた。トライアルタイムは 23407 時間であった。73.8 重量%の平均濃度を有する水性アクリル酸流れが得られた。

【0063】比較例 1 および実施例 1 および 2 で得られた平均の全体のプロピレン転化率、アクリル酸収率、およびアクロレイン収率は実質的に同一のままであった。ライトエンドストリッパーから出る水性流れのアクリル酸濃度は、供給物ガス中のプロピレンのパーセンテージを増加するにつれて増加した。よって、アクリル酸の収率は実質的に同一のままであったことから、単位体積あたりの生産されたアクリル酸の量は増加された。吸収器排ガス中で過度のアクリル酸の喪失なしに水溶液濃度 (aqueous strength) を経済的に増加する能力は、得られた水性流れ中のアクリル酸濃度の全般的な増加によって示される。一般に、反応器の第 1 工程でのプロピレン分圧が増加すると、アクリル酸収率が減少する。本発明においては、より高いプロピレン供給物濃度での反応器入口圧力の減少によって、この相関が逆にされる。全体の結果としては、プロピレン濃度が増加された時の全アクリル酸収率は本質的に一定である。

#### 【図面の簡単な説明】

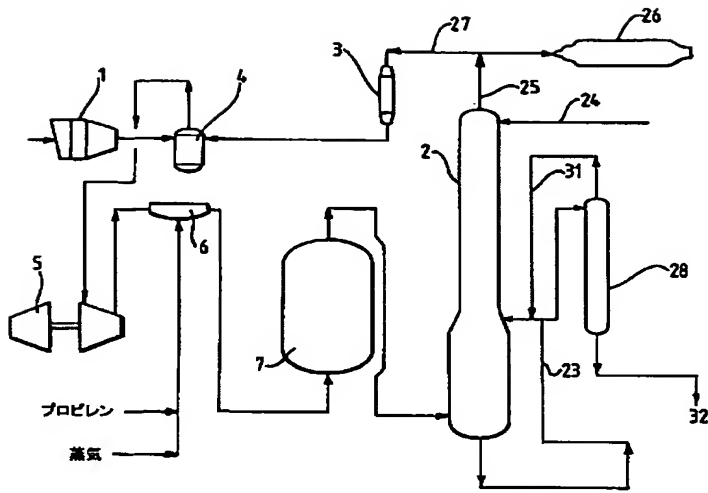
【図 1】 図 1 は本発明の 1 態様を示すフローチャートである。

【図 2】 図 2 は本発明に役立つ反応器の 1 態様である。

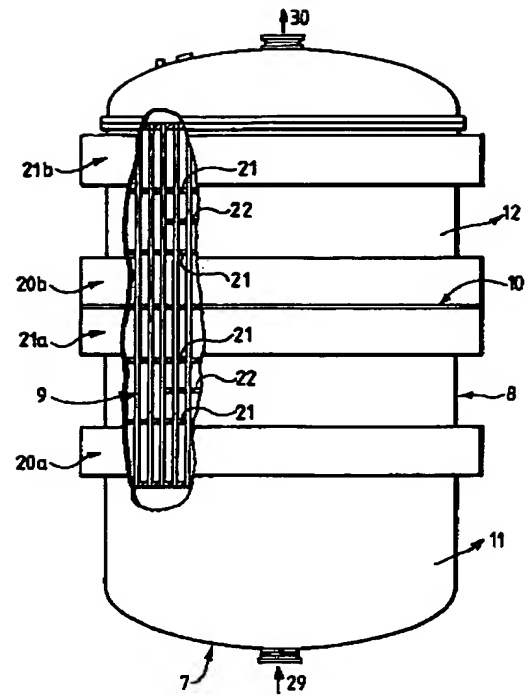
【図 3】 図 3 は本発明に役立つ反応器の触媒接触管の

1 態様である。

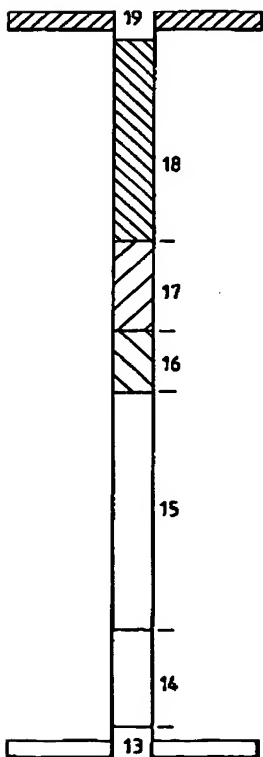
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

- (72) 発明者 チャールズ・マイケル・ロンゼッタ  
アメリカ合衆国テキサス州77059, ヒュー  
ストン, クリアクレスト・ドライブ・1650  
6
- (72) 発明者 ティモシー・アレン・ヘイル  
アメリカ合衆国テキサス州77035, ヒュー  
ストン, マクナイト・ストリート・5906
- (72) 発明者 ジョン・デンプスター・ソーンソン  
アメリカ合衆国ニュージャージー州08057  
, ムーアズタウン, ポール・ドライブ・42  
0
- (72) 発明者 ピーター・デービッド・クルヘルツ  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19006,  
ハンティンドン・バレー, キルディア・レ  
ーン・760
- (72) 発明者 トーマス・アルバート・カミンスキー  
アメリカ合衆国テキサス州77090, ヒュー  
ストン, グランド・バレー・ドライブ・19  
15
- (72) 発明者 ドナルド・アラン・エバート  
アメリカ合衆国テキサス州77062, ヒュー  
ストン, ビーチャースト・ドライブ・1491  
8

